

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Etude du système oxydo-réducteur
 $\text{Quinone} + 2 \text{Fe}^{+2} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hydroquinone} + 2 \text{Fe}^{+3}$

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

PIERRE ANKER

chimiste diplômé

— × —

IMPRIMERIE GLAUSER-ODERBOLZ, LE LOCLE

1949

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Etude du système oxydo-réducteur
 $\text{Quinone} + 2 \text{Fe}^{+2} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hydroquinone} + 2 \text{Fe}^{+3}$

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

PIERRE ANKER

chimiste diplômé

— × —

IMPRIMERIE GLAUSER-ODERBOLZ, LE LOCLE

1949

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs Ch. G. Boissonnas, A. Perret, J. Rossel et du Dr. D. Porret de la S.A. Ciba à Monthey-Valais, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée :

"Etude du système oxydo-réducteur
 $\text{Quinone} + 2\text{Fe}^{+2} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hydroquinone} + 2\text{Fe}^{+3}$ "

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, le 25 septembre 1948.



Le Doyen :
H. MÜGELI

Le présent travail a été exécuté en 1947 et 1948 au Laboratoire de Chimie-physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le professeur Charles-Guy Boissonnas et du Dr. Daniel Porret de la Ciba S.A. à Monthey (Valais).

Que Monsieur le professeur Charles-Guy Boissonnas et Monsieur le Dr. Daniel Porret veuillent trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt et la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignés au cours de ces recherches.

A MA MÈRE

SOMMAIRE

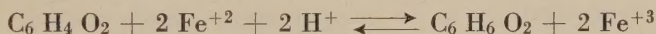
	page
INTRODUCTION	5
I. ÉTUDE DE LA RÉACTION THERMIQUE	9
a) Équilibre	9
b) Vitesse de la réaction à l'obscurité	10
1. <i>Réaction entre la quinone et le sulfate ferreux</i>	10
2. <i>Réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques</i>	15
II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PHOTOCIMIQUE	17
1. Réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques	17
2. Réaction entre la quinone et le sulfate ferreux	17
III. ÉTUDE DU DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE	21
IV. ÉTUDE POTENTIOMETRIQUE	26
1. Détermination des activités des ions H^+ et Fe^{+3}	27
2. Détermination du potentiel normal apparent	28
3. Calcul des potentiels partiels	31
4. Calcul de la constance d'équilibre	32
V. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS ET DU MÉCANISME DE LA RÉACTION	35
VI. RÉSUMÉ	39

INTRODUCTION

L'étude des phénomènes d'oxydo-réduction a fait l'objet de nombreux travaux. Une documentation détaillée peut être trouvée dans diverses publications. ^{1,2,3)}

En raison de la complexité des systèmes étudiés, les résultats sont souvent incomplets. Cependant la cinétique de certaines réactions d'oxydo-réduction a été étudiée avec précision par voie potentiométrique et colorimétrique. Ainsi la réaction bleu de méthylène-sulfonate de phénylhydrazine par Holst ³⁾ et la réaction Thionine-Fer par E. Rabinowitch ⁴⁾.

Le présent travail se rapporte à la réaction entre la quinone et les ions ferreux en solution acide et à la réaction inverse :



Cette réaction peut être suivie par potentiométrie et par dosage analytique. Franke ⁵⁾ en a mesuré la constante d'équilibre par potentiométrie. Porret ⁶⁾ en a étudié la cinétique, à l'obscurité et à la lumière, en suivant la réaction par dosage de la quinone.

Nous nous sommes proposés de compléter les résultats obtenus par ces deux auteurs, en procédant par dosage analytique et par potentiométrie.

1. Appareil :

L'appareil employé consiste en un thermostat. Un thermomètre régulateur maintient la température de l'eau constante à 0,1° près. Les solutions étudiées sont contenues dans des erlenmeyers à bouchon rodé, plongeant dans le thermostat.

Pour l'étude de la réaction thermique, l'appareil est enfermé dans une caisse, le mettant à l'abri de la lumière. Les pipetages sont effectués avec des pipettes préalablement enduites de vernis noir.

Le thermostat et la caisse sont munis de fenêtres utilisées pour l'étude de la réaction photochimique. Nous avons employé dans nos mesures une lampe Luxram d'une puissance de 1000 watts, placée à 18

¹⁾ E. Rabinowitch «Photosynthesis», vol. I, New-York (1945).

²⁾ La Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2234 (1948).

³⁾ G. Holst, *z. phys. chem., A*, 282 (1937).

⁴⁾ E. Rabinowitch, *J. chem. Phys.*, 551 (1940).

⁵⁾ W. Franke, *Ann.* **480**, 1 (1930).

⁶⁾ Porret, *Helv.* **17**, 703 (1934).

ou 36 cm. de la cuve à réaction (1 cm. d'épaisseur). Lorsque l'absorption de la lumière par la quinone devait être connue, nous avons employé une lampe à vapeur de mercure alimentée par un courant de 4 ampères et placée à 15 cm. de la cuve à réaction.

Les mesures potentiométriques sont faites au moyen d'un potentiomètre en utilisant l'électrode à calomel saturée comme électrode de référence. L'autre électrode est constituée d'un fil de platine nu et propre, trempant dans la solution à étudier.

2. Substances utilisées :

Les substances suivantes ont été employées pour nos essais :

Sulfate ferreux $\text{SO}_4 \text{ Fe} \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O}$	pro analysi (Merk).
Alun ferrique $(\text{SO}_4)_2 \text{ Fe NH}_4 \cdot 12 \text{ H}_2 \text{ O}$	» » (Merk).
Quinone	purum (Siegfried).
Hydroquinone	purissimum (Ciba).
Sulfate de sodium $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot 10 \text{ H}_2 \text{ O}$	» (Siegfried).
Acide sulfurique	pro analysi (Merk).

Dans ce travail, les concentrations de l'acide sulfurique, des ions Fe^{+2} , Fe^{+3} et SO_4^{-2} , seront toujours exprimées en équivalents par litre (-n.) ; les concentrations de la quinone et de l'hydroquinone le seront en molécule-gramme par litre (mole/litre).

3. Méthode analytique :

La marche de la réaction fut suivie par dosage de la quinone par la méthode de Valeur ¹⁾. Celle-ci est basée sur l'oxydation de l'acide iodhydrique (iodure de potassium et acide fort) par la quinone. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium.

Mais comme, dans notre cas, les ions ferriques oxydent l'acide iodhydrique et que les ions ferreux réduisent l'iode libéré, il est nécessaire d'opérer comme suit, pour que ces deux réactions soient pratiquement annulées.

Les ions ferriques sont fixés par le fluorure de potassium sous forme de complexe Fe F_6^{-3} .

L'action des ions ferreux est totalement empêchée, en solution sulfurique, en présence d'un gros excès de ions I^- et d'ions H^+ . (Il ne faut pas opérer, comme dans la méthode de Valeur, en solution chlorhydrique, car les ions Cl^- accélèrent la réaction entre les ions ferreux et l'iode. ²⁾).

Ainsi, en présence d'un gros excès d'ions I^- et d'ions H^+ , la réaction entre l'acide iodhydrique et la quinone est pratiquement irréversible et les dosages sont exacts.

Les dosages ont été faits de la manière suivante : nous laissons couler la prise d'essai contenant la quinone à doser (généralement 10 cm³) dans un mélange formé de 20 cm³ d'acide sulfurique double-normal,

¹⁾ C. r. **129**, 552 (1899).

²⁾ Berthoud et v. Allmen, *J. Chim. Phys.*, **30**, 102 (1933).

5 à 15 cm³ de fluorure de potassium normal et 2 cm³ d'iodure de potassium 2,5 normal. Dans ces conditions, la réduction de la quinone est instantanément bloquée et l'iode libéré très rapidement et en totalité.

Cette méthode analytique a été vérifiée au moyen de solutions connues de quinone, d'ions ferriques et hydrogènes dont les concentrations étaient du même ordre de grandeur que celles qui ont été utilisées dans nos mesures. Les résultats consignés dans le tableau 1 montrent que cette méthode permet d'atteindre une grande précision.

Tableau 1.

Exemples	Concentrations	
	d'après les pesées	d'après l'analyse
1	quinone 0,01225-m/1 Fe ⁺³ 0,025-n. H ⁺ 0,10-n.	quinone $\left\{ \begin{array}{l} 0,01224 \\ 0,01225 \\ 0,01224 \\ 0,01223 \end{array} \right\}$ 0,01224
2	quinone 0,00612-m/1 Fe ⁺³ 0,00625-n. H ⁺ 0,10-n.	quinone $\left\{ \begin{array}{l} 0,00612 \\ 0,00613 \\ 0,00612 \\ 0,00612 \end{array} \right\}$ 0,00612

Dans quelques cas, où la concentration des ions ferriques était grande (environ 0,05-n.), nous avons dû doubler les concentrations de l'acide sulfurique et du fluorure de potassium et prendre 5 cm³ d'iodure de potassium 2,5-n., pour que les dosages soient exacts.

Dans la plupart de nos mesures, nous avons cherché à maintenir la concentration des ions SO₄⁻² constante et égale à 0,350-n., par addition de quantités convenables de sulfate de sodium. Elle a été élevée à 0,500-n. pour l'étude de la réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques. Elle sera de toute façon indiquée au début de chaque tableau de mesures. Malgré cette précaution, comme nous le verrons dans la partie potentiométrique, la concentration des ions SO₄⁻² n'était pas constante. En conséquence, la dissociation de l'acide sulfurique et peut-être celle du sulfate ferrique n'était également pas constante.

Des essais, faits avec le sel de Mohr au lieu de sulfate ferreux, nous ont montré que les ions NH₄⁺ n'ont pas d'influence sur la vitesse de la réaction entre la quinone et les ions ferreux, ni sur l'état d'équilibre. Ces ions sont donc également sans influence sur la vitesse de la réaction inverse. Aussi pourrions-nous utiliser l'alun ferrique, plus commode, au lieu du sulfate ferrique, quand nous étudierons la réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques.

Tableau 2.
Concentration des ions SO_4^{-2} 0.350-n.

tempé- rature	Concentrations initiales					Concentrations finales					K
	Quinone	Fe^{+2}	SO_4H_2	Hydro- quinone	Alun ferrique	Quinone	Fe^{+2}	SO_4H_2	Hydro- quinone	Alun ferrique	
15°	0,00625	0,050	0,050	0	0	0,00356	0,0446	0,0446	0,00269	0,00538	0,181
	0,003125	0,050	0,100	0	0	0,00066	0,0451	0,0951	0,00246	0,00493	0,203
	0,00625	0,050	0,100	0	0	0,00257	0,0426	0,0926	0,00368	0,00736	0,201
	0,01250	0,050	0,100	0	0	0,00743	0,0399	0,0899	0,00507	0,01014	0,183
	0,00625	0,025	0,100	0	0	0,00364	0,0198	0,0948	0,00261	0,00522	0,182
	0,00625	0,100	0,100	0	0	0,00145	0,0904	0,0904	0,00480	0,00960	0,219
	0,003125	0,050	0,200	0	0	0,00030	0,0443	0,1944	0,00283	0,00565	0,248
	0,00625	0,050	0,200	0	0	0,00165	0,0408	0,1908	0,00460	0,00920	0,257
	0,01250	0,050	0,200	0	0	0,00594	0,0369	0,1869	0,00656	0,01312	0,249
	0,00625	0,025	0,200	0	0	0,00291	0,0183	0,1933	0,00334	0,00668	0,244
	0,00625	0,050	0,250	0	0	0,00140	0,0403	0,2403	0,00485	0,00970	0,287
	0,00625	0,100	0,100	0	0,01250	0,00308	0,0937	0,0937	0,00317	0,01884	0,210
	0,00625	0,100	0,100	0	0,00625	0,00231	0,0921	0,0921	0,00394	0,01413	0,211
	0	0	0,100	0,003125	0,01250	0,00298	0,00595	0,1059	0,00015	0,00655	0,184
	0	0	0,100	0,00625	0,01250	0,00447	0,00894	0,1089	0,00178	0,00356	0,182
25°	0	0	0,100	0,01250	0,01250	0,00514	0,01028	0,1103	0,00736	0,00222	0,182
	0	0	0,100	0,00625	0,00625	0,00259	0,00519	0,1052	0,00366	0,00106	0,188
	0	0	0,100	0,00625	0,02500	0,00593	0,01187	0,1119	0,00032	0,01313	0,189
	0	0	0,200	0,003125	0,01250	0,00281	0,00562	0,2056	0,000315	0,00688	0,247
	0	0	0,200	0,00625	0,01250	0,00401	0,00801	0,2080	0,00224	0,00449	0,246
	0	0	0,200	0,01250	0,01250	0,00471	0,00943	0,2094	0,00779	0,00307	0,250
	0	0	0,200	0,00625	0,00625	0,00237	0,00474	0,2047	0,00388	0,00151	0,252
	0	0	0,200	0,00625	0,02500	0,00560	0,01120	0,2112	0,00065	0,01380	0,253
	0,00625	0,050	0,100	0	0	0,00309	0,0437	0,0937	0,00316	0,00632	0,411
	0	0	0,100	0,00625	0,01250	0,00479	0,00958	0,1096	0,00146	0,00292	0,424

I. ÉTUDE DE LA RÉACTION THERMIQUE

a). Équilibre.

Les mesures qui servent à déterminer l'équilibre ont été faites à 15° et 25°. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2. Ils montrent que le même état d'équilibre peut être atteint dans les deux sens. Dans nos conditions expérimentales, il n'y a pas de réactions secondaires appréciables. La valeur de K, calculée par la formule :

$$K = \frac{[C_6 H_4 O_2] [Fe^{2+}]^2 [SO_4 H_2]^2}{[C_6 H_6 O_2] [alun\ ferrique]^2}$$

est pratiquement constante pour une même concentration en acide sulfurique. Par contre, elle croît quand la concentration en acide sulfurique augmente. Pour que K calculé au moyen de la formule ci-dessus soit constant, il faut utiliser pour l'exposant de l'acide sulfurique la valeur de 1,7 au lieu de 2. Cette croissance est normale puisque nous avons calculé K à partir des concentrations moléculaires. Le fait que K est constant pour une même valeur de la concentration en acide sulfurique peut être, à première vue, considéré comme un argument en faveur de l'hypothèse que les coefficients d'activité de la quinone, de l'hydroquinone, des ions ferreux et ferriques sont égaux à 1 en première approximation et que, par conséquent, on aurait le droit de prendre pour ces substances la concentration comme mesure de l'activité. Il n'en est pas de même pour l'ion hydrogène. On sait que dans une solution d'acide sulfurique pure d'une concentration de l'ordre de 0,1 mole par litre, le coefficient d'activité est très différent de 1. Dans nos solutions en équilibre, le coefficient d'activité des ions hydrogènes sera probablement encore plus différent de 1, puisque ces solutions contiennent divers sels en plus de l'acide sulfurique.

L'activité des ions hydrogènes et l'équilibre de ce système oxydo-réducteur peuvent être déterminés par potentiométrie. C'est la raison qui nous a poussé à entreprendre cette étude qui sera développée au chapitre IV.

Remarquons aussi qu'un peu de quinone et d'hydroquinone s'unissent pour former de la quinhydrone. Cette quinone ainsi combinée est aussi dosée par la méthode de Valeur. Les concentrations de la quinone et de l'hydroquinone avec lesquelles nos calculs ont été faits étaient donc

un peu trop grandes. Si on désigne par x la concentration de la quinhydrone et par $[Q]$ et $[QH_2]$ les concentrations totales de la quinone et de l'hydroquinone, on doit avoir :

$$\frac{([Q] - x)}{x} \frac{([QH_2] - x)}{x} = K$$

Or, d'après Luther et Leubner ¹⁾, la constante de dissociation de la quinhydrone est égale à 0,23 à 25°. Il est donc facile de calculer x . Cette concentration est toujours très faible. Dans nos mesures, elle n'a jamais dépassé les 2 % de la concentration de la quinone ou de l'hydroquinone. L'erreur qui en résulte pour la constante K est, dans le cas le plus défavorable, inférieure à 1,5 %. Elle est donc beaucoup plus petite que les erreurs expérimentales. Nos expériences ont été effectuées, en réalité, à 15°, mais à cette température même, la concentration de la quinhydrone reste, sans aucun doute, très faible et on peut en faire abstraction dans les calculs.

b). Vitesse de la réaction à l'obscurité.

La réaction est complexe et réversible, aussi le calcul d'un coefficient de vitesse est très compliqué et de peu d'utilité. Aussi avons-nous simplement calculé la vitesse $v = \Delta Q / \Delta t$.

On voit, dans les tableaux ci-après, que la vitesse décroît rapidement à mesure que la réaction s'effectue. Cette décroissance est due à la diminution des concentrations des espèces qui réagissent et à la réversibilité de la réaction. En raison de ce ralentissement et de la complexité du phénomène, les lois n'ont été déduites que des résultats relatifs au début de la réaction.

1. Réaction entre la quinone et le sulfate ferreux.

Influence de la concentration du sulfate ferreux

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3. L'ordre de la réaction, par rapport aux ions Fe^{+2} , est égal à 1,48, 1,50 et 1,47 dans les intervalles de concentrations 0,0125-n. à 0,025-n., 0,025-n. à 0,05-n. et 0,05-n. à 0,100-n.

Cet ordre se calcule de la manière suivante :

Si on admet que la vitesse initiale de la réaction puisse se mettre sous la forme ²⁾ :

$$v_0 = k A_0^a B_0^b \dots$$

où A_0 , B_0 ... sont les concentrations initiales des diverses substances et le facteur k , le coefficient de vitesse, et si l'on modifie uniquement la concentration du composant A , on a :

$$v'_0 = k A_0'^a B_0^b \dots$$

¹⁾ J. pr., (2) 85, 314 (1922).

²⁾ A. Berthoud, *Précis de chimie-physique*, Paris 1939, p. 310.

$$\text{On en déduit : } a = \frac{\log \frac{v_o}{v'_o}}{\log \frac{A_o}{A'_o}}$$

Pour chaque essai, le premier titrage a été effectué lorsque la concentration de la quinone avait diminué environ de 1×10^{-3} . Les titrages, effectués plus près du point de départ de la réaction, ne sont pas précis, d'une part, parce que les pipetages sont trop rapprochés, et, d'autre part, parce que la diminution de la concentration de la quinone est trop faible. Les titrages qui sont effectués lorsque la concentration de quinone a diminué de plus de 1×10^{-3} ne sont pas non plus précis parce qu'à ce

Tableau 3.

Quinone 0,00625-m/l ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15°

Conc. Fe ⁺²	Temps (min.)	Conc. quinone	vx10 ⁶	Temps	Conc. quinone	vx10 ⁶	vx10 ⁶ moyenne
0,0125	0	0,00619	8,9	0	0,00620	8,9	8,9
	120	0,00512		120	0,00513		
	600	0,00452		600	0,00452		
0,0250	0	0,00625	24,9	0	0,00625	24,7	24,8
	45	0,00513	13,9	45	0,00514	14,0	
	123	0,00405	3,5	123	0,00405	3,1	
	235	0,00366	235	0,00370			
	345	0,00365	345	0,00367			
	1065	0,00364	1065	0,00364			
0,0500	0	0,00625	68,4	0	0,00625	71,5	70,0
	13	0,00536	45,6	13	0,00532	44,8	
	40	0,00413	22,6	40	0,00411	22,6	
	90	0,00300	90	0,00298			
	180	0,00265	180	0,00264			
	1080	0,00257	1080	0,00260			
0,1000	0	0,00625	190	0	0,00617	196	193,0
	5	0,00530	129	5	0,00519	129	
	12	0,00440	95	12	0,00429	95	
	24	0,00326	24	0,00315			
	46	0,00207	54	0,00187			
	150	0,00151	150	0,00150			
	250	0,00146	840	0,00146			
	1110	0,00146					

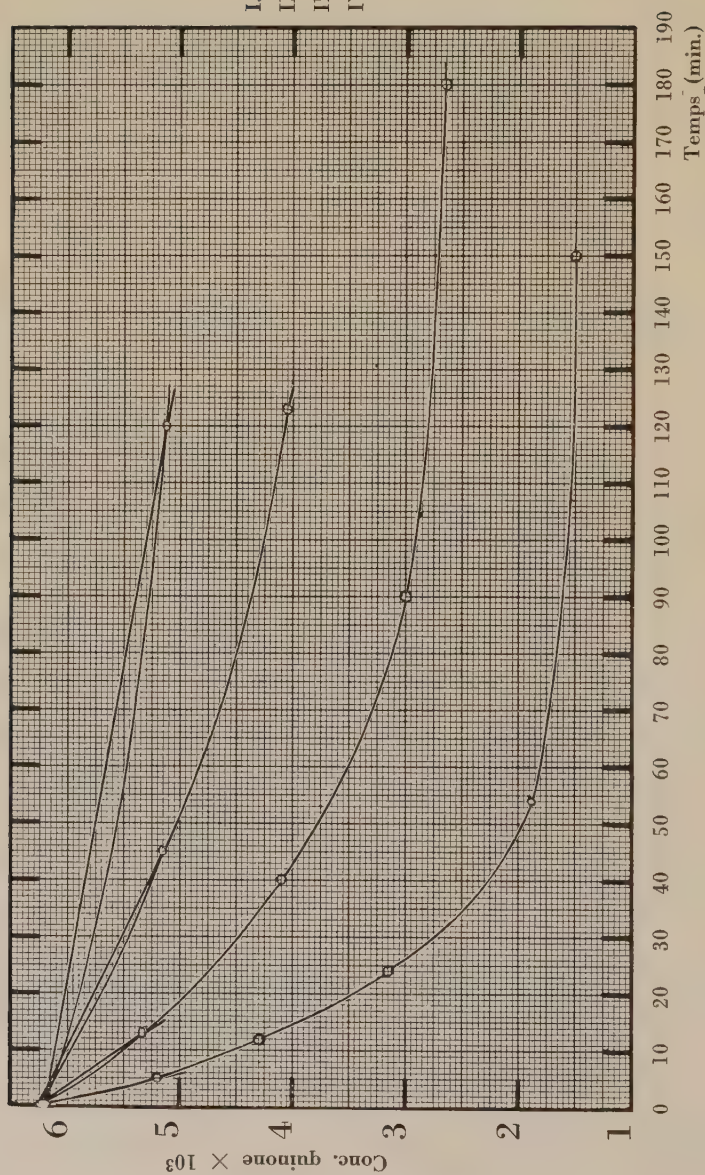


Fig. 1.

Variation de la concentration de la quinone en fonction du temps, d'après le tableau 3.

moment-là la réaction est déjà trop avancée et que la réaction inverse a une influence qui n'est plus négligeable. C'est la raison pour laquelle l'ordre de la réaction calculé à partir des valeurs des deuxièmes titrages (diminution de la concentration de la quinone : environ 2×10^{-3}) n'a pas de sens.

Notre méthode a certes un défaut, puisque nous calculons la vitesse v par interpolation linéaire entre le temps zéro et le moment du premier titrage. Une méthode correcte consiste à extrapoler au temps zéro pour connaître la vitesse initiale. Mais dans notre cas, nous ne pouvons pas l'appliquer. Cependant, on peut constater, sur la figure 1, que l'erreur due à l'interpolation linéaire est très faible pour les réactions II, III et IV et qu'elle est plus grande pour la réaction I.

L'ordre de la réaction pour les intervalles de concentrations 0,05-n. à 0,100-n. est égal à 1,47 avec une erreur de $\pm 0,05$ dans le cas le plus défavorable de reproductibilité des mesures. L'erreur due à l'interpolation linéaire est ici très faible et bien inférieure aux erreurs de reproductibilité.

L'ordre de la réaction dans les intervalles de concentration 0,0125-n. à 0,025-n. est égal à 1,48 et la reproductibilité est excellente parce que la réaction est lente. Mais l'erreur due à l'interpolation linéaire est plus grande. Aussi, l'ordre de la réaction est vraisemblablement obtenu avec la même erreur de $\pm 0,05$ que précédemment.

Influence de la concentration de la quinone

Les résultats rassemblés dans le tableau 4 montrent que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de la quinone.

Tableau 4.

Fe^{+2} 0,025-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15° .

Temps (min.)	Conc. quinone	$v \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$v \times 10^6$	$v \times 10^6$ moyenne
0	0,00313	12,5	0	0,00313	12,4	12,5
83	0,00209		83	0,00210		
0	0,00625	24,9	0	0,00625	24,7	24,8
45	0,00513		45	0,00514		
0	0,01243	50,0	0	0,01240	49,1	49,6
22	0,01133		22	0,01132		

Influence de la concentration des ions H^+

Les résultats relatifs à cette influence se trouvent dans le tableau 5. Ils montrent que la vitesse de la réaction varie très peu avec la concentration des ions H^+ . L'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+ est égal à 0,17 et 0,12 dans les intervalles de concentration de 0,016-n. à 0,036-n. et 0,036-n. à 0,110-n.

Tableau 5.

Quinone 0,00625-m/1 ; Fe^{+2} 0,05-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15°.

conc. $SO_4 H_2$	act. H^+	temps (min.)	conc. quinone	$vx10^6$	temps	conc. quinone	$vx10^6$	$vx10^6$ moyenne
0,050	0,016	0	0,00625	62,1	0	0,00625	60,7	60,9
		14	0,00538		14	0,00540		
0,100	0,036	0	0,00625	68,4	0	0,00625	71,5	70,0
		13	0,00536		13	0,00532		
0,250	0,110	0	0,00630	81,8	0	0,00628	79,1	80,5
		11	0,00540		11	0,00541		

Voir remarque en bas de page.

Influence de la température

Les résultats se rapportant à cette influence sont réunis dans le tableau 6. Le coefficient thermique de la réaction est égal, entre 15° et 25°, à :

$$\frac{121}{70,0} = 1,73$$

Tableau 6.

Quinone 0,00625-m/1 ; Fe^{+2} 0,05-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; $SO_4 H_2$ 0,1-n.

Tempé- rature	Temps (min.)	conc. quinone	$vx10^6$	Temps	conc. quinone	$vx10^6$	$vx10^6$ moyenne
15°	0	0,00625	68,4	0	0,00625	71,5	70,0
	13	0,00536		13	0,00532		
25°	0	0,00620	119,0	0	0,00623	123,0	121,0
	8	0,00525		8	0,00525		

Remarque :

Il est du reste à remarquer que dans ces essais l'activité des ions H^+ varie plus rapidement que la concentration de l'acide sulfurique (à cause de la variation des ions SO_4^{-2}). L'ordre de la réaction par rapport à l'acide sulfurique est en réalité égal à 0,20 environ.

2. Réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques.

Influence de la concentration des ions ferriques

Les résultats rassemblés au tableau 7 nous permettent de calculer l'ordre de la réaction par rapport aux ions ferriques. Il est égal à 1,58 et 1,46 dans les intervalles de concentration 0,00625-n. à 0,0125-n. et 0,0125-n. à 0,0250-n.

Tableau 7.

Hydroquinone 0,00156-m/l ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,4-n. ; SO_4^{-2} 0,500-n. ; temp. 15°

Conc. Fe^{+3}	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	Temps	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	$\text{vx}10^6$ moyenne
0,00625	0	0	23,1	0	0	23,1	23,1
	13	0,00030	6,6	13	0,00030	6,4	
	60	0,00061		60	0,00060		
	900	0,00121		900	0,00120		
0,0125	0	0	68,0	0	0	70,0	69,0
	5	0,00034	23,3	5	0,00035	22,7	
	20	0,00069	3,5	20	0,00069	3,5	
	210	0,00137		210	0,00137		
	1020	0,00151		1020	0,00151		
0,0250	0	0	190,0	0	0	190,0	190,0
	2	0,00038	69,0	2	0,00038	69,0	
	9	0,00086		9	0,00086		
	250	0,00157		250	0,00156		
	1020	0,00157		1020	0,00157		

Influence de la concentration de l'hydroquinone

Les résultats réunis dans le tableau 8 montrent que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de l'hydroquinone.

Tableau 8.

Fe^{+3} 0,0125-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,4-n. ; SO_4^{-2} 0,500-n. ; temp. 15°.

Conc. hydro- quinone	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	Temps	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	$\text{vx}10^6$ moyenne
0,00156	0	0	68,0	0	0	70,0	69,0
	5	0,00034		5	0,00035		
0,00313	0	0	140,0	0	0	143,0	141,5
	3	0,00042		3	0,00043		
0,00625	0	0	285,0	0	0	280	282,5
	2	0,00057		2	0,00056		

Influence de la concentration des ions hydrogènes

Les résultats relatifs à cette influence se trouvent dans le tableau 9.

Tableau 9.

Hydroquinone 0,00156-m/l ; Fe^{+3} 0,0125-n. ; SO_4^{-2} 0,500-n. ; temp. 15°.

Conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$	Act. H^+	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	Temps	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	$\text{vx}10^6$ moyenne
0,4	0,176	0 5	0 0,00034	68,0	0 5	0 0,00035	70,0	69,0
0,2	0,066	0 2,5	0 0,00035	140,0	0 2,5	0 0,00035	140,0	140,0
0,1	0,030	0 1,5	0 0,00043	286	0 1,5	0 0,00043	286,0	286,0

Comme nous le verrons plus loin, lors de l'étude potentiométrique, l'activité des ions H^+ n'est pas proportionnelle à la concentration de l'acide sulfurique. En tenant compte de cela, l'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+ est très voisin de -1.

Influence de la température

Les résultats se rapportant à cette influence sont réunis dans le tableau 10. Le coefficient thermique de la réaction est égal, entre 15° et 25° à :

$$\frac{82,5}{23,1} = 3,57$$

Tableau 10.

Hydroquinone 0,001563-m/l ; Fe^{+3} 0,00625-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,4-n. ; SO_4^{-2} 0,500-n.

Tempé- rature	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	Temps	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$	$\text{vx}10^6$ moyenne
15°	0 13	3 0,00030	23,1	0 13	0 0,00030	23,1	23,1
25°	0 4	0 0,00033	82,5	0 4	0 0,00033	82,5	82,5

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

1. Réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques.

Quelques solutions d'hydroquinone et d'ions ferriques ont été éclairées avec la lampe de 1000 watts. La vitesse initiale de la réaction était toujours la même que dans l'obscurité. Cette réaction n'est donc pas sensible à la lumière comme Porret l'avait déjà constaté.

2. Réaction entre la quinone et le sulfate ferreux.

Influence de la concentration des ions ferreux

Les résultats de cette influence sont rassemblés au tableau 11. La vitesse de la réaction photochimique a été calculée en retranchant de la vitesse totale (colonne 4) celle de la réaction à l'obscurité (colonne 6). Cette dernière vitesse a déjà été déterminée dans l'étude de la réaction thermique. La règle d'additivité que nous appliquons à cette réaction photochimique mixte est généralement admise, d'après Berthoud ¹⁾. Dans notre cas, la vitesse d'oxydation des ions ferreux par la quinone, dans laquelle les réactions photochimiques et thermiques se produisent simultanément, semble à première vue être une fonction complexe des concentrations et de l'intensité lumineuse. Mais si nous retranchons de la vitesse totale celle de la réaction obscure, nous constatons (tableaux 12 et 14) que la différence, représentant la vitesse de la réaction photochimique, ne dépend que de la quantité de lumière absorbée par la quinone. Il est très peu probable que l'on arrive à un résultat si simple si les deux réactions s'influençaient réciproquement. On constate que les ions ferreux n'ont pratiquement pas d'influence sur la réaction photochimique.

¹⁾ *Photochimie*, Paris 1928, p. 152 et suivantes, avec bibliographie.

Tableau 11.

Lampe 1000 w. ; distance : 18 cm. ; pas de filtre.

Quinone 0,00625-m/1 ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15° .

Conc. Fe^{+2}	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$ totale	$\text{vx}10^6$ obscurité	$\text{vx}10^6$ lumière
0,050	0	0,00611	175	70,0	105
	6	0,00506			
0,025	0	0,00611	127,5	24,8	102,7
	8	0,00509			
0,0125	0	0,00611	109	8,9	100,1
	10	0,00502			

Influence de la concentration de la quinone

D'après les Tables critiques internationales ¹⁾, le coefficient d'extinction moléculaire de la quinone en solution aqueuse a sensiblement la même valeur de 20 pour les 3 raies 405, 408 et 436 $\text{m}\mu$ du spectre du mercure. Comme, d'autre part, la quinone n'absorbe pratiquement plus la lumière au-dessus de 500 $\text{m}\mu$ de longueur d'onde et que le coefficient d'extinction de la raie suivante (496 $\text{m}\mu$) est très faible, nous pouvons faire abstraction de toutes les raies du mercure de longueur d'onde supérieure à 436 $\text{m}\mu$. C'est pourquoi nous avons utilisé une solution aqueuse saturée de sulfate de quinine comme filtre sous 1,5 cm. d'épaisseur.

Une telle solution absorbe tout l'ultraviolet depuis 370 $\text{m}\mu$, mais pas le visible. Dans ces conditions, nous pouvons ne tenir compte que des trois raies 405, 408 et 436 du spectre du mercure. La fraction de lumière incidente et chimiquement active absorbée par les solutions aqueuses de quinone se calcule aisément. Dans la dernière colonne du tableau 12, on constate que le rapport de la vitesse de la réaction à la quantité de lumière absorbée est pratiquement constant. La vitesse de la réaction photochimique ne dépend, en première approximation, que de la quantité de lumière absorbée, au moins dans le domaine spectral où nous avons opéré.

¹⁾ Tome V, 377. *Remarque* : Les tables ne donnent malheureusement que le coefficient d'extinction alors qu'il faudrait connaître le coefficient d'absorption qui n'a pas été déterminé.

Tableau 12.

Lampe à mercure ; distance : 15 cm.

Filtre : solution saturée de sulfate de quinine.

 Fe^{+2} 0,025-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15°.

Conc. quinone	Absorp- tion %	Temps (min.)	Conc. quinone	vx10 ⁶ totale	vx10 ⁶ obscurité	vx10 ⁶ lumière	vx10 ⁶ lumière moyenne	Vitesse lumière absorbée
0,01224	43,2	0	0,01224	113	49,6	63,4	61,9	1,43
		10	0,01111					
		0	0,01224	110	49,6	60,4		
		10	0,01114					
0,00612	24,7	0	0,00612	57,5	24,8	32,7	33,5	1,36
		20	0,00497					
		0	0,00612	59,0	24,8	34,2		
		20	0,00494					
0,00306	13,5	0	0,00306	30,3	12,5	17,8	18,0	1,35
		30	0,00215					
		0	0,00306	30,7	12,5	18,2		
		30	0,00214					

Influence de la concentration des ions hydrogènes

Les résultats, rassemblés au tableau 13, montrent que les ions hydrogènes n'ont pas d'influence sur la réaction photochimique.

Tableau 13.

Lampe 1000 w. ; distance : 18 cm. ; pas de filtre.

Quinone 0,00625-m/1 ; Fe^{+2} 0,025-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ; temp. 15°.

Conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$	act. H^+	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$ totale	$\text{vx}10^6$ obscurité	$\text{vx}10^6$ lumière
0,05	0,016	0	0,00625	125,0	21,5	103,5
		8	0,00525			
0,10	0,036	0	0,00611	127,5	24,8	102,7
		8	0,00509			

Influence de l'intensité lumineuse

Pour faire varier l'intensité lumineuse dans ses nombreux travaux de cinétique photochimique, Berthoud a utilisé tantôt l'une des 3 méthodes, contrôlées par lui : méthodes du secteur tournant, de la grille et du déplacement de la lampe. Il est donc vraisemblable que, dans notre cas, le déplacement de la lampe de 18 à 36 cm. donne des éclaircissements dans le rapport de 1 à 4 pratiquement, bien que la source lumineuse ne soit pas ponctuelle.

Les résultats relatifs à cette influence forment le tableau 14. Ils montrent que la vitesse de la réaction devient quatre fois plus faible, aux erreurs d'expérience près, lorsque la distance de la lampe est doublée. Ainsi la vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

Tableau 14.

Lampe 1000 w. ; pas de filtre.

Quinone 0,00625-m/1 ; Fe^{+2} 0,025-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n. ;
temp. 15°.

Distance	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$ totale	$\text{vx}10^6$ obscurité	$\text{vx}10^6$ lumière
18 cm.	0	0,00611	127,5	24,8	102,7
	8	0,00509			
36 cm.	0	0,00612	51,5	24,8	26,7
	20	0,00509			

Influence de la température

Les résultats, consignés au tableau 15, montrent que la vitesse de la réaction photochimique est indépendante de la température, entre 15 et 25°.

Tableau 15.

Lampe 1000 w. ; distance : 18 cm. ; pas de filtre.

Quinone 0,00625-m/1 ; Fe^{+2} 0,025-n. ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,1-n. ; SO_4^{-2} 0,350-n.

Tempé- rature	Temps (min.)	Conc. quinone	$\text{vx}10^6$ totale	$\text{vx}10^6$ obscurité	$\text{vx}10^6$ lumière
25°	0	0,00616	152,8	42,0	110,8
	7	0,00509			
15°	0	0,00612	135,0	24,8	110,2
	8	0,00504			

III. ÉTUDE DU DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE PAR LA LUMIÈRE

Seule la réaction entre la quinone et les ions ferreux est sensible à la lumière. Elle se poursuit donc plus loin à la lumière que dans l'obscurité. Pour mettre en évidence ce déplacement d'équilibre, nous avons éclairé différentes solutions en équilibre à l'obscurité. Comme l'on pouvait s'y attendre, la réaction s'effectue plus loin, et l'on arrive à un nouvel état d'équilibre. Si l'éclairage cesse, le système ne revient pas tout à fait à son état primitif.

En effet, sous l'action de la lumière, il se produit une réaction secondaire donnant naissance à un corps brun foncé qui, d'après Hartley et Léonard¹⁾, serait un dimère de la quinone, produit d'une réaction photochimique entre l'eau et la quinone. Celui-ci absorbe fortement la lumière et fonctionne comme filtre interne. L'équilibre à la lumière rétrogradera donc lentement au fur et à mesure de sa formation. D'autre part, en raison de la diminution de la concentration de la quinone, on ne retrouvera plus, à l'obscurité, tout à fait le même état d'équilibre qu'auparavant. Ces deux phénomènes, causés par la formation du corps brun, sont d'autant plus marqués que la concentration de la quinone et la durée de l'éclairage sont plus grandes. Des essais nous ont montré que la formation de l'impureté brune n'est pas due à l'oxygène. Pour cela, nous avons fait passer dans les solutions en équilibre à l'obscurité un courant d'azote, pendant 30 ou 60 minutes suivant les cas. Les mesures photochimiques de réversibilité furent identiques, que l'on ait éliminé l'oxygène ou non.

¹⁾ Soc. **95**, 34 (1909).

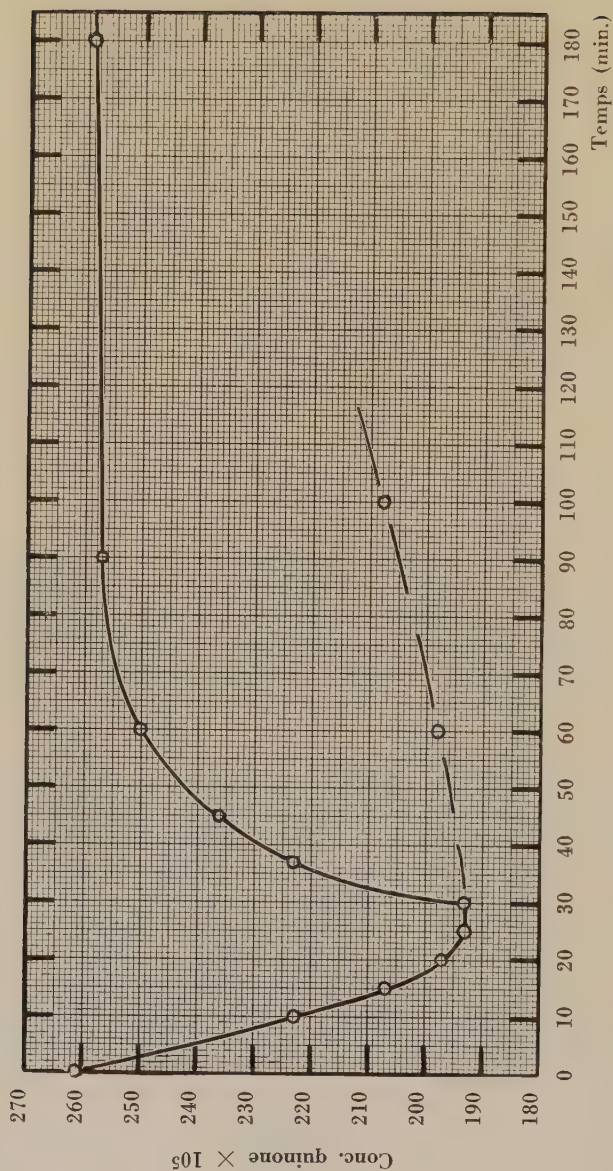


Fig. 2.

Influence de la lumière sur un système en équilibre.

Concentrations de l'équilibre obscur : Fe^{+2} 0,0427-n ; Fe^{+3} 0,00726-n ; quinone 0,00261-m/l.
 H^{+} 0,0927-n. hydroquinone 0,00363-m/l.

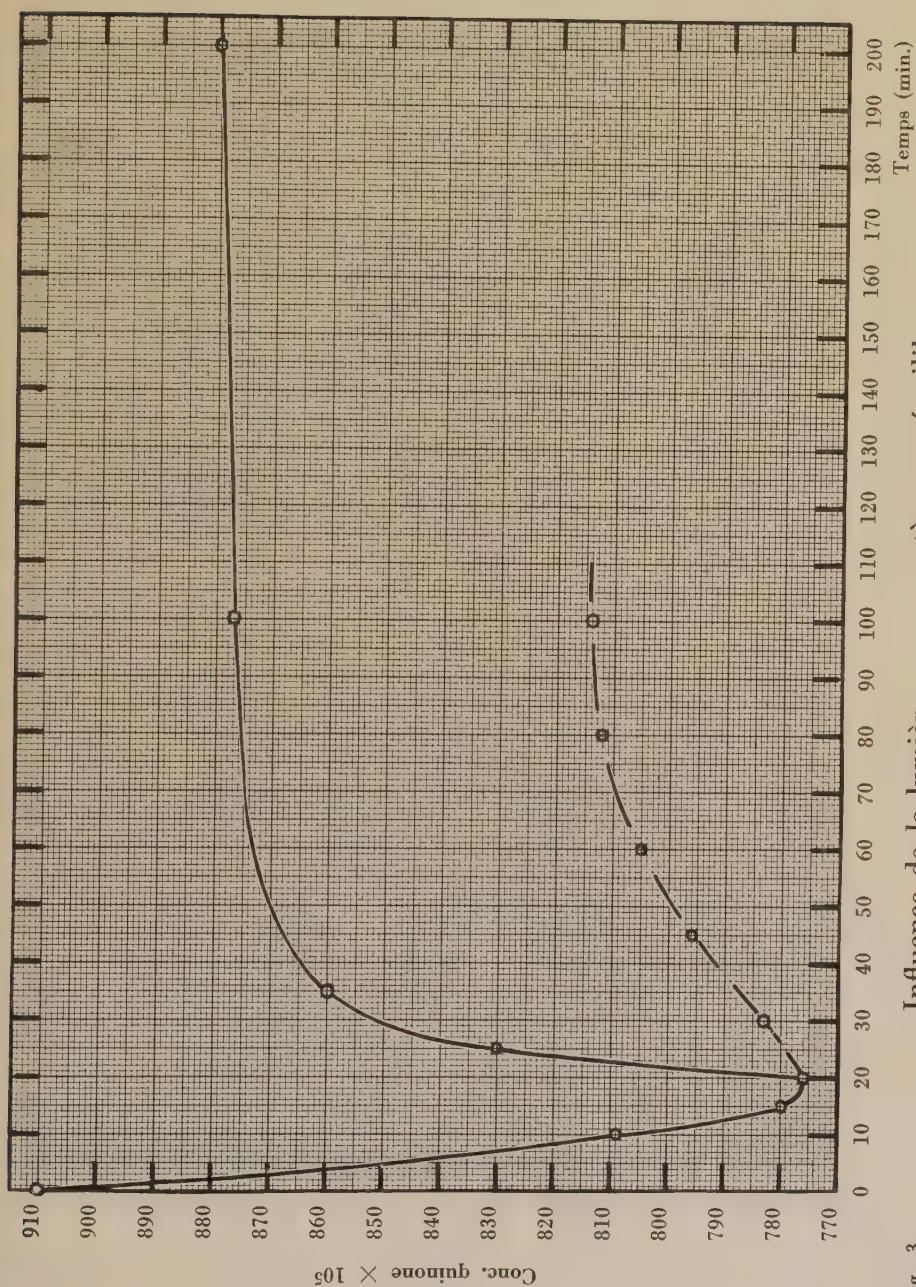


Fig. 3.

Influence de la lumière sur un système en équilibre.

Concentrations à l'équilibre obscur: Fe^{+2} 0,0184-n; Fe^{+3} 0,00660-n; quinone 0,00910-m/l. H^{+} 0,0934-n.

hydroquinone 0,00330 m/l.

Les résultats de 2 essais typiques se trouvent dans les tableaux 16 et 17, et sont représentés graphiquement dans les fig. 2 et 3. On voit dans les deuxièmes colonnes des tableaux comment varie la concentration de la quinone en fonction de la durée d'éclairage et comment le nouvel équilibre s'établit puis rétrograde, peu à peu. Ce phénomène est représenté par le trait pointillé des fig. 2 et 3.

Dans les quatrième colonnes de ces tableaux, on voit que l'équilibre se déplace sous l'action de la lumière et reprend plus ou moins son état primitif lorsque l'éclairage cesse. Pour éviter autant que possible la formation du corps brun, la durée de l'éclairage a été juste suffisante pour atteindre le nouvel équilibre. Dans le premier exemple (tableau 16, figure 2, trait plein), avec une faible concentration de quinone, le système revient presque exactement à l'équilibre obscur primitif. Dans le second exemple (tableau 17, fig. 3, trait plein) où la concentration de la quinone est environ 3,5 fois plus grande, le système ne revient pas à l'état d'équilibre obscur antérieur. Un nouvel état d'équilibre à la lumière est donc atteint lorsque la concentration de quinone est faible (puisque'il y a retour à l'équilibre obscur primitif), mais il ne l'est plus lorsque la concentration de quinone est élevée (puisque la réaction secondaire qui se produit à la lumière ne peut être évitée).

Tableau 16.

Lampe 1000 w.; distance : 18 cm. ; pas de filtre.

Concentrations à l'équilibre obscur :

Fe⁺² 0,0427-n. ; Fe⁺³ 0,00726-n. ; Quinone 0,00261-m/1 ;

Hydroquinone 0,00363-m/1 ; SO₄ H₂ 0,0927-n. ; temp. 15°.

Temps (min.)	Conc. quinone	Temps (min.)	Conc. quinone
0	0,00261	0	0,00261
10	0,00223	25	0,00193
15	0,00207		Obscurcissement
20	0,00197		
25	0,00193	25	
30	0,00193	37	
60	0,00198	45	0,00236
100	0,00208	60	0,00250
		90	0,00257
		180	0,00259

Tableau 17.

Lampe 1000 w.; distance : 18 cm. ; pas de filtre.

Concentrations à l'équilibre obscur :

Fe^{+2} 0,0184-n. ; Fe^{+3} 0,00660-n. ; Quinone 0,00910-m/1 ;

Hydroquinone 0,00330-m/1 ; $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,0934-n. ; temp. 15°.

Temps (min.)	Conc. quinone	Temps (min.)	Conc. quinone
0	0,00910	0	0,00910
10	0,00809	20	0,00776
15	0,00780		Obscurcissement .
20	0,00776		
30	0,00783	20	0,00776
45	0,00796	25	0,00830
60	0,00805	35	0,00860
80	0,00812	100	0,00877
100	0,00814	200	0,00880
		250	0,00880

IV. ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE

Au point de vue potentiométrique, nous avons à faire à un système complexe de deux paires oxydo-réductrices : $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ et quinone/hydroquinone (Q/QH_2). Or on sait que le potentiel de telles électrodes est donné par l'expression :

$$E = E_o + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\text{ox.}]}{[\text{réd.}]}$$

Dans notre cas, à 15° , on aura donc :

$$(1) \quad E_1 = E_{o_{\text{Fe}}} + 0,0571 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$(2) \quad E_2 = E_{o_{\text{Q}}} + \frac{0,0571}{2} \log \frac{[\text{Q}][\text{H}^+]^2}{\text{QH}_2}$$

ou $E_{o_{\text{Fe}}}$ et $E_{o_{\text{Q}}}$ sont les potentiels normaux d'oxydation, et si on suppose que les deux systèmes sont sans influence l'un sur l'autre.

Le système est en équilibre à condition que $E_1 = E_2$. On peut donc écrire, en soustrayant la première expression de la seconde :

$$(3) \quad E_{o_{\text{Fe}}} - E_{o_{\text{Q}}} = 0,0285 \log \frac{[\text{Q}][\text{Fe}^{+2}]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2][\text{Fe}^{+3}]^2} = 0,0285 \log K$$

Il est donc possible de calculer la constante d'équilibre lorsqu'on connaît $E_{o_{\text{Fe}}}$ et $E_{o_{\text{Q}}}$.

Dans l'espoir d'avoir une concentration déterminée d'ions SO_4^{-2} , nous avons, en général, encore ajouté du sulfate de sodium, comme dans toutes nos mesures précédentes.

Nous avons fait allusion dans notre introduction à un travail de Franke ¹⁾ sur l'équilibre de ce même système. Mais les résultats sont peu précis. Franke utilise d'abord une méthode analytique qui consiste à agiter les solutions à l'équilibre avec de l'éther. Il titre la quinone par iodométrie dans la solution étherée et les ions ferriques par le trichlorure de titane dans la solution aqueuse.

Faute d'avoir une méthode analytique précise, il détermine ensuite l'équilibre par potentiométrie. La valeur de K, calculée par la formule :

$$K = \frac{[\text{QH}_2] [\text{Fe}^{+3}]^2}{[\text{Q}] [\text{Fe}^{+2}]}$$

n'est pas constante naturellement et varie considérablement suivant le pH de la solution. Franke tente alors une longue explication de l'influence des ions hydrogènes, sans toutefois donner de résultats précis.

1. Détermination des activités.

Pour appliquer les formules ci-dessus, il est nécessaire de connaître les activités des différentes substances qui se trouvent dans le système et non les concentrations que nous avons utilisées dans le calcul de la constante d'équilibre et des vitesses de réactions.

Nous avons tout d'abord déterminé l'activité des ions H^+ dans les solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, identiques à celles qui ont été utilisées dans nos mesures de l'équilibre.

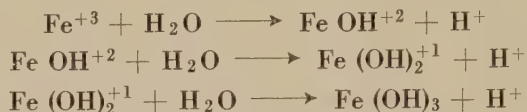
Nos mesures ont été faites à 15° , avec l'électrode quinhydrone et l'électrode de calomel saturée comme électrode de comparaison. L'activité des ions H^+ peut alors être calculée au moyen de la formule :

$$E = 0,7066 + 0,0571 \log [\text{H}^+]$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 18. On voit que pour une même concentration en acide sulfurique plus sulfate de sodium (0,35n) le coefficient d'activité (colonne 5) augmente en même temps que la concentration de l'acide. Ceci est dû au fait que la concentration des ions SO_4^{-2} diminue lorsque la concentration de l'acide augmente (col. 6). Dans nos mesures d'équilibre et de vitesse de réactions, la concentration du sulfate de sodium était donc trop faible pour que l'activité des ions H^+ soit proportionnelle à la concentration de l'acide sulfurique, comme nous l'avons supposé.

¹⁾ A., **480**, 1, (1930).

D'autre part, on sait que les solutions de sels ferriques ont une forte tendance à l'hydrolyse, même en solution acide.¹⁾ On peut avoir les degrés d'hydrolyse suivants :



Jusqu'à présent, on ne s'est guère occupé que du dernier produit d'hydrolyse Fe (OH)_3 ; cependant Bray et Herschey (loc. cit.) ont déterminé approximativement la constante de la première hydrolyse en Fe OH^{+2} pour laquelle ils admettent la valeur de 6×10^{-3} à 25° et 12×10^{-3} à 35° . D'après Lamb et Jacques²⁾ et Bjerrum³⁾, elle n'est que de $2,5 \times 10^{-3}$ à 25° . On peut donc admettre que cette constante est deux fois plus petite à 15° qu'à 25° et qu'elle est voisine de 2×10^{-3} .

Il est facile dès lors de calculer l'activité des ions ferriques. Il résulte de cette hydrolyse que l'on devra apporter une petite correction à l'activité des ions H^+ .

2. Détermination du potentiel normal apparent d'oxydo-réduction.

Pour appliquer les formules ci-dessus, il faut d'autre part connaître E_0 . Cette grandeur est bien déterminée pour l'électrode de quinhydrone. Elle est égale à 0,7029 volts à 20° et 0,7066 volts à 15° . Pour l'électrode $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, il en est tout autrement. On trouve dans la bibliographie des valeurs comprises entre 0,78 et 0,61 v. suivant les conditions expérimentales et suivant, en particulier, l'anion qui accompagne les ions Fe^{+3} et Fe^{+2} . Aussi parlerons-nous, comme Charlot⁴⁾ de potentiel normal apparent.

Comme dans nos mesures précédentes, nous avons utilisé le sulfate ferreux et l'alun ferrique en solution sulfurique.

Nous avons donc toujours pris des concentrations totales égales en fer ferreux et fer ferrique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 19. On voit que le potentiel normal apparent est notablement inférieur à la valeur de 0,74 généralement admise ou même à celle qui a été déterminée en solution sulfurique par Franke⁵⁾. On voit, d'autre part, que le potentiel dépend un peu de la concentration de l'acide sulfurique, de la concentration des ions SO_4^{-2} et de la concentration des ions ferreux ou plus probablement ferriques. Les ions SO_4^{-2} influencent vraisemblablement la dissociation du sulfate ferrique. Ils prennent aussi très probablement part à la formation de complexes qui diminuent l'activité des ions ferriques.

¹⁾ W. C. Bray et A. V. Herschey, *J. Am. chem. Soc.* **56**, 1889 (1934).

²⁾ *J. Am. chem. Soc.* **60**, 1215 (1938).

³⁾ *2 Phys. chem.* **59**, 350 (1907).

⁴⁾ *Ann. chim. Act.* **2**, 150 (1948).

⁵⁾ *A.*, 480, 23, (1930).

Tableau 18.

Temp. 15°.

Mesure de l'activité des ions H^+ par l'électrode quinhydrone.

Conc. $SO_4 H_2$	Conc. $SO_4 H_2 + SO_4 Na_2$	E mesuré (volt)	Activité H^+ calculée	Coefficient d'activité	Conc. SO_4^{-2}
0,05-n	0,05-n	0,6224 } 0,6228 } 0,6226	0,0338-n	67,6	0,034
0,05	0,35	0,6032 } 0,6033 } 0,6033	0,0155	31,0	0,315
0,05	0,50	0,5994 } 0,6000 } 0,5997	0,0134	26,8	0,463
0,10	0,10	0,6370 } 0,6372 } 0,6371	0,0607	60,7	0,061
0,10	0,35	0,6236 } 0,6242 } 0,6239	0,0356	35,6	0,285
0,10	0,50	0,6193 } 0,6194 } 0,6194	0,0297	29,7	0,430
0,20	0,20	0,6522 } 0,6524 } 0,6523	0,1120	56,0	0,112
0,20	0,35	0,6455 } 0,6455 } 0,6455	0,0851	42,5	0,235
0,20	0,50	0,6390 } 0,6396 } 0,6393	0,0663	33,1	0,366
0,40	0,50	0,6632 } 0,6637 } 0,6635	0,1759	44,0	0,276

Tableau 19.

Temp. 15°.

Conc. $\text{Fe}^{+3} = \text{Fe}^{+2}$	Conc. $\text{SO}_4 \text{ H}_2$	Conc. SO_4^{-2}	E mesuré (volt)
0,05-n	0,05-n	0,315-n	$\left. \begin{array}{l} 0,6621 \\ 0,6625 \end{array} \right\} 0,6623$
0,025	0,05	0,315	$\left. \begin{array}{l} 0,6572 \\ 0,6570 \end{array} \right\} 0,6571$
0,0125	0,05	0,315	$\left. \begin{array}{l} 0,6555 \\ 0,6550 \end{array} \right\} 0,6553$
0,025	0,10	0,285	$\left. \begin{array}{l} 0,6625 \\ 0,6620 \end{array} \right\} 0,6623$
0,0125	0,10	0,285	$\left. \begin{array}{l} 0,6595 \\ 0,6596 \end{array} \right\} 0,6596$
0,025	0,20	0,235	$\left. \begin{array}{l} 0,6705 \\ 0,6701 \end{array} \right\} 0,6703$
0,0125	0,20	0,235	$\left. \begin{array}{l} 0,6676 \\ 0,6682 \end{array} \right\} 0,6679$
0,025	0,40	0,326	$\left. \begin{array}{l} 0,6707 \\ 0,6708 \end{array} \right\} 0,6708$
0,0125	0,40	0,276	$\left. \begin{array}{l} 0,6710 \\ 0,6710 \end{array} \right\} 0,6710$

3. Calcul des potentiels partiels.

Pour appliquer les formules (1) et (2), il faudra donc, pour chaque essai, estimer le potentiel apparent $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}}$, dans le tableau 19, et prendre, d'autre part, les activités des ions H^+ et des ions Fe^{+3} . Nous avons fait le calcul pour 2 états d'équilibre déterminés.

1. Concentrations à l'équilibre.

Q 0,00364 m/l	Fe^{+2} 0,0198 n
QH_2 0,00261 m/l	$(SO_4)_2 Fe NH_4$ 0,00522 n
$SO_4 H_2$ 0,0948 n	Fe^{+3} 0,00493 n
H^+ 0,0341 n	$E_{o Fe}$ = 0,6623 v.

On a donc :

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,6623 + 0,0571 \log \frac{0,00493}{0,0198} = 0,6623 - 0,0345 = 0,6278$$

$$E_{Q/QH^2} = 0,7066 + \frac{0,0571}{2} \log \frac{0,00364 \times 0,0341^2}{0,00261} = 0,7066 - 0,0796 = 0,6270$$

Les mesures donnent $E = 0,6274$ v.

2. Concentrations à l'équilibre.

Q 0,00251 m/l	Fe^{+2} 0,00502 n
QH_2 0,00062 m/l	$(SO_4)_2 Fe NH_4$ 0,00748 n
$SO_4 H_2$ 0,4050 n	Fe^{+3} 0,00740 n
H^+ 0,1784	$E_{o Fe}$ 0,6710 v

On a

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,6710 + 0,0571 \log \frac{0,00740}{0,00502} = 0,6710 + 0,0096 = 0,6806$$

$$E_{Q/QH_2} = 0,7066 + 0,0285 \log \frac{0,00251 \times 0,1784^2}{0,00062} = 0,7066 - 0,0254 = 0,6812$$

Les mesures donnent $E = 0,6829$ v.

Ces résultats montrent que les potentiels calculés sont identiques pour les 2 demi-électrodes et qu'ils concordent relativement bien avec les potentiels mesurés. Cette concordance paraît d'ailleurs meilleure que celle à laquelle on devrait s'attendre à la suite des diverses corrections qui ont été introduites dans le calcul.

4. Calcul de la constante d'équilibre.

La constante d'équilibre K_{pot} a été calculée au moyen de la formule (3).

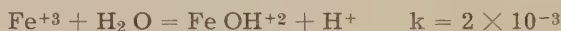
$$E_{\text{oFe}} - E_{\text{oQ}} = 0,0285 \log K \quad \text{à } 15^\circ \text{ c.}$$

Pour chaque essai, le potentiel normal apparent $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ a été estimé d'après le tableau 19. Les résultats obtenus se trouvent dans la dernière colonne du tableau 20.

Nous avons, d'autre part, calculé la constante K (colonne 8) au moyen de la formule :

$$(4) \quad K = \frac{[Q] [\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2] [\text{Fe}^{+3}]^2}$$

Pour chaque essai, l'activité des ions H^+ a été évaluée d'après le tableau 18, et une légère correction lui a été apportée du fait de l'hydrolyse des ions ferriques. L'activité des ions ferriques a été calculée au moyen de la constante de la première hydrolyse :



Exemple du calcul de K par dosage volumétrique.

Nous prenons pour exemple le calcul correspondant à la première ligne du tableau 20.

Concentration de l'acide sulfurique 0,0446 equiv./litre. Le coefficient d'activité des ions hydrogènes peut être évalué à 0,31 d'après le tableau 18 (concentration en acide sulfurique plus sulfate de sodium 0,35 equiv./l.).

L'activité des ions hydrogènes est donc

$$[\text{H}^+] = 0,0446 \times 0,31 = 0,0138$$

La concentration $C_{\text{Fe}^{+3}}$ en ions ferriques introduits dans la solution est de 0,00538 equiv./l.

On a

$$C_{\text{Fe}^{+3}} = [\text{Fe}^{+3}] + [\text{Fe OH}^{+2}]$$

$$K = \frac{[\text{Fe OH}^{+2}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+3}]} = 2 \times 10^{-3}$$

Eliminant $[\text{Fe OH}^{+2}]$ entre ces deux équations, on obtient :

$$\text{Fe}^{+3} = \frac{C [\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} = 4,7 \times 10^{-3}$$

L'hydrolyse des ions ferriques donnant naissance à une quantité équivalente de ions hydrogènes, il y a lieu d'augmenter de cette quantité l'activité des ions hydrogènes, ce qui donne

$$[H^+] = 0,0138 + 0,0007 = 0,0145$$

K est calculé en prenant pour Fe^{+3} et H^+ les activités qui viennent d'être évaluées et pour les autres substances les concentrations correspondant aux autres colonnes du tableau 20.

On voit que pour une même activité en ions H^+ , K pot. et K, calculés par des méthodes très différentes, concordent remarquablement bien. Cette coïncidence est surprenante pour deux raisons :

- a) Nous n'avons fait qu'un essai d'évaluation de l'activité des ions H^+ dans nos mélanges à l'équilibre en prenant pour base l'activité des ions H^+ dans des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium seulement. Il eut été préférable de tenter des mesures au moyen d'une électrode de verre.
- b) Nous avons estimé le potentiel normal apparent du fer dans ces mêmes mélanges à l'équilibre, à partir du potentiel de solutions contenant des ions ferreux et ferriques en quantités équivalentes, de l'acide sulfurique et du sulfate de sodium en quantités variables.

Les résultats du tableau 20 montrent, d'autre part, que K pot. et K croissent en même temps que l'activité des ions H^+ . Mais avec ces mesures actuelles et ces essais d'évaluation, il n'est pas possible de donner une explication satisfaisante de cette croissance.

Calcul de K.

Tableau 20.

Concentrations					Activités			E _o Q/QH ₂	E _o Fe ⁺³ /Fe ⁺²	K pot.
Q	QH ₂	SO ₄ H ₂	Fe ⁺²	Alun ferrique	H ⁺	Fe ⁺³	K			
0,00356	0,00269	0,0446	0,0446	0,00538	0,0145	0,00470	0,025	0,7066	0,6623	0,029
0,00743	0,00507	0,0899	0,0399	0,01014	0,0326	0,00955	0,027	0,7066	0,6623	0,029
0,00257	0,00368	0,0926	0,0426	0,00736	0,0334	0,00695	0,029	0,7066	0,6623	0,029
0,00594	0,00656	0,1869	0,0369	0,01312	0,0799	0,01280	0,048	0,7066	0,6703	0,054
0,00401	0,00224	0,2080	0,00801	0,00449	0,0887	0,00439	0,047	0,7066	0,6680	0,045
0,00251	0,00062	0,4050	0,00502	0,00748	0,1784	0,00740	0,059	0,7066	0,6710	0,056

V. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS ET DU MÉCANISME DE LA RÉACTION.

Les mesures relatives à l'équilibre ont montré que K , calculé selon la loi d'action de masse, est sensiblement constant pour une même concentration en acide sulfurique. K croît de 0,190 à 0,290 environ lorsque la concentration totale de l'acide croît de 0,05 n à 0,25 n. Comme nous l'avons vu dans la partie potentiométrique, les activités des ions H^+ et Fe^{+3} ne sont pas exactement proportionnelles aux concentrations de l'acide sulfurique et de l'alun ferrique respectivement. Cette divergence n'explique cependant qu'une partie de la croissance de K . Le rapport des coefficients thermiques des 2 réactions inverses est sensiblement égal au coefficient thermique de l'équilibre, comme la théorie le fait prévoir.

Contrairement à l'équilibre, les vitesses de réaction ne sont pas telles que l'équation stoechiométrique le laisse supposer, soit :

$$v_1 = k_1 [Q] [Fe^{+2}]^2 [H^+]^2$$

$$v_{-1} = k_{-1} [QH_2] [Fe^{+3}]^2$$

Ceci n'est pas très surprenant, car en général, la vitesse des réactions est déterminée par des processus élémentaires monomoléculaires, bimoléculaires ou peut-être exceptionnellement trimoléculaires. On ne connaît pas de réactions d'ordre 5, par exemple.

Nos mesures ont donc montré qu'au début les vitesses des réactions inverses obéissent sensiblement aux expressions suivantes :

$$v_1 = k_1 [Q] [Fe^{+2}]^{3/2} [H^+]^{0,2}$$

$$v_{-1} = k_{-1} [QH_2] [Fe^{+3}]^{3,2} [H^+]^{-1}$$

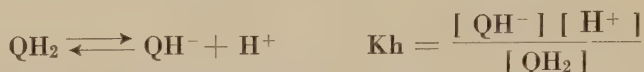
A l'équilibre, les 2 vitesses v_1 et v_{-1} devraient être égales. En égalant les expressions ci-dessus, on arrive à l'expression de la constante :

$$K_1 = \frac{[Q] [Fe^{+2}]^{3/2} [H^+]^{1,2}}{[QH_2] [Fe^{+3}]^{3/2}}$$

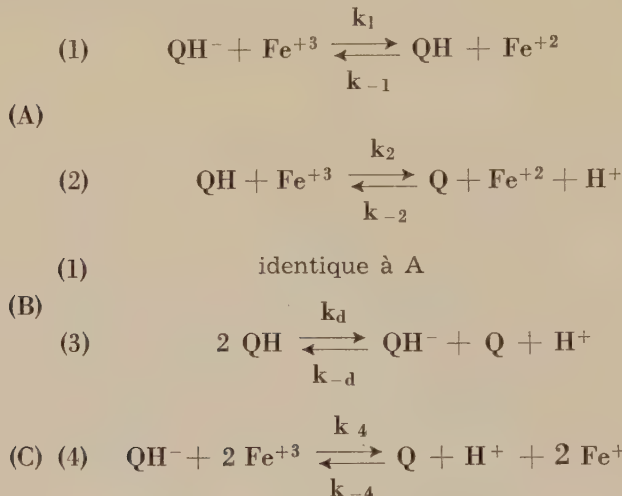
qui n'est pas identique à l'expression de l'équilibre donnée ci-dessus.

La réaction s'effectue vraisemblablement suivant deux ou plusieurs processus parallèles dont l'importance varie au cours de la réaction.

Si nous examinons tout d'abord la réaction entre l'hydroquinone et les ions ferriques, le facteur $H^{+ -1}$ indique sûrement qu'on a tout d'abord une dissociation de l'hydroquinone.



On peut alors prévoir les processus suivants :



QH, appelé semiquinone, et qui est un radical, est un corps intermédiaire de la réduction de la quinone.

La formation de radicaux libres dans les processus d'oxydo-réduction a été découverte par Friedheim et Michaelis¹⁾, et par Elema²⁾. Depuis lors, un nombre considérable de travaux publiés principalement par Michaelis³⁾ et consorts, Lu Valle⁴⁾ et consorts, Pauling⁵⁾, Rabinowitch⁶⁾ et Hammet⁷⁾ ont montré que dans tous les processus réversibles d'oxydo-réduction, il se forme des radicaux intermédiaires relativement stables, appelés semiquinones. Lu Valle⁴⁾ fait remarquer que les processus biologiques d'oxydo-réduction sont beaucoup plus vraisemblables si on les explique par le mécanisme « semiquinone » plutôt que par le mécanisme « péroxyde ». Il nous a donc semblé légitime de faire appel à cette combinaison hypothétique.

¹⁾ *J. Biol. chem.* **91**, 355 (1931).

²⁾ *Rec. trav. chim.*, Pays Bas, **50**, 807 (1931).

³⁾ *J. Am. chem. Soc.* **65**, 1747 (1943), avec bibliographie sur les travaux précédents.

⁴⁾ *J. Am. chem. Soc.* **70**, 2234 (1948), avec bibliographie sur les travaux précédents.

⁵⁾ *The nature of the chemical bond*, New York 1939, p. 256 et suivantes, avec bibliographie.

⁶⁾ *J. chem. phys.* **8**, 551 (1940).

Photosynthesis, vol. 1, New York 1945, p. 231 et suivantes.

⁷⁾ *Physical organic chemistry*, New York et London 1940, p. 384-388.

La semiquinone se transforme par dismutation en un mélange équimoléculaire de quinone et d'hydroquinone. La vitesse initiale totale de formation de la quinone sera donc donnée par l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 [QH] [Fe^{+3}] + k_d [QH]^2 + k_4 [QH^-] [Fe^{+3}]^2$$

Les chocs entre 2 particules comme dans les mécanismes (A) ou (B) sont beaucoup plus nombreux que les chocs triples comme dans le mécanisme (C), ce dernier ne doit donc vraisemblablement pas jouer un rôle appréciable et il peut être négligé.

Pour les mécanismes (A) et (B), on peut distinguer 2 cas :

1) La réaction (1) est rapide par rapport aux réactions (2) et (3) et l'équilibre (1) est toujours sensiblement établi. On peut écrire :

$$[QH] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[QH^-] [Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = K_1 \frac{[QH^-] [Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

et l'expression de la vitesse devient

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k_2 K_1 [QH^-] [Fe^{+3}]^2}{[Fe^{+2}]} + \frac{k_d K_1^2 [QH^-]^2 [Fe^{+3}]^2}{[Fe^{+2}]^2}$$

Comme la vitesse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'hydroquinone, il n'y a que le mécanisme (A) qui entre en ligne de compte.

La réaction globale devrait alors être d'ordre 2 par rapport à Fe^{+3} et d'ordre -1 par rapport à H^+ .

2) La réaction (1) est lente par rapport aux réactions (2) et (3) et c'est elle qui détermine la vitesse de la réaction, la vitesse est alors donnée par l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 [QH^-] [Fe^{+3}] = k_1 K_h [QH_2] [Fe^{+3}] [H^+]^{-1}$$

qui est d'ordre un par rapport à Fe^{+3} .

On sait, en réalité, que la semiquinone est un réducteur un peu plus puissant que l'hydroquinone et que la réaction (2) doit être au moins aussi rapide que la réaction (1). La réaction doit donc s'effectuer essentiellement suivant le mécanisme (A), et ce sont les vitesses relatives des réactions (1) et (2) qui conduisent à un exposant voisin de 1,5 pour les ions Fe^{+3} et voisin de -1 pour les ions H^+ dans l'expression de la vitesse initiale de formation de la quinone.

On arrive à la même conclusion en appliquant la méthode de l'état stationnaire à QH ; on a alors

$$\frac{dQH}{dt} = k_1 [QH^-] [Fe^{+3}] - k_{-1} [QH] [Fe^{+2}] - k_2 [QH] [Fe^{+3}]$$

on admet donc que QH se forme et disparaît avec la même vitesse, c'est-à-dire que

$$\frac{d \text{QH}}{dt} = 0$$

On en tire :

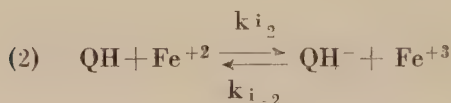
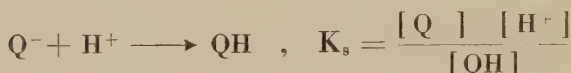
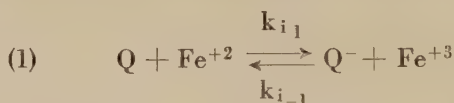
$$\text{QH} = \frac{k_1 [\text{Fe}^{+3}] [\text{QH}]}{K_2 [\text{Fe}^{+3}] + k_{-1} [\text{Fe}^{+2}]}$$

et

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Fe}^{+3}]^2 [\text{QH}]}{k_2 [\text{Fe}^{+3}] + k_{-1} [\text{Fe}^{+2}]} = \frac{k_1 k_2 K_h [\text{Fe}^{+3}]^2 [\text{QH}_2] [\text{H}^+]_{-1}}{k_2 [\text{Fe}^{+3}] + k_{-1} [\text{Fe}^{+2}]}$$

Cette expression de la vitesse correspond bien à un exposant de Fe^{+3} compris entre 1 et 2 et égal à -1 pour les ions H^+ .

On arrive à des formules et des conclusions analogues dans le cas de la réaction inverse où l'on a les réactions élémentaires suivantes :



En admettant que la réaction (1) soit rapide et que l'équilibre (1) soit établi, on arrive à l'expression

$$V = \frac{d \text{QH}}{dt} = \frac{k_{i2} k_{i1} [\text{Q}] [\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}^+]}{K_s [\text{Fe}^{+3}]}$$

Si, au contraire, la réaction (1) est lente et qu'elle détermine l'allure du phénomène, on a

$$V = k_{i1} [\text{Q}] [\text{Fe}^{+2}]$$

Si les vitesses se trouvent entre les 2 cas extrêmes, comme on peut s'y attendre, l'ordre de la réaction sera compris entre 1 et 2 pour les ions Fe^{+2} et entre 0 et 1 pour les ions H^+ . On arrive à une conclusion analogue avec la méthode de l'état stationnaire.

Il est à remarquer que, dans ces considérations, nous avons toujours supposé que ce sont les ions QH^- de l'hydroquinone et la semiquinone qui réagissent. En réalité, l'hydroquinone non dissociée peut également réagir de même que l'ion bivalent Q^{-2} ainsi que l'ion de la semiquinone Q^- . Il est vraisemblable que ces différentes formes prennent part à la réaction, l'ion de la semiquinone en particulier. Cela ne change pas le principe de nos calculs, il n'y a que l'exposant des ions H^+ qui s'en trouve modifié.

VI. RÉSUMÉ

Ce travail est, en partie, une reprise des mesures de Porret, qui portaient sur : la détermination de l'équilibre par volumétrie, l'étude des deux réactions inverses à l'obscurité et l'étude de la réaction photo-chimique. Nous avons trouvé des résultats identiques, sauf en ce qui concerne l'exposant des ions hydrogènes dans l'expression de la constante d'équilibre déterminée par voie chimique.

D'autre part, ce travail comprend des choses nouvelles qui sont : l'étude du déplacement de l'équilibre par la lumière, la détermination de l'équilibre par potentiométrie et la discussion des résultats et du mécanisme de la réaction.

La réaction entre la quinone et les ions ferreux et la réaction inverse ont été étudiées à l'obscurité et à la lumière. La vitesse de ces réactions est sensiblement donnée par les expressions suivantes :

$$V = k_1 [Q] [Fe^{+2}]^{1,5} [H^+]^{0,2}$$

$$V_{-1} = k_1 [QH_2] [Fe^{+3}]^{1,5} [H^+]^{-1}$$

Le mécanisme des 2 réactions inverses a été discuté.

L'équilibre a été étudié par titrages de la quinone et par potentiométrie. Il peut être atteint dans les 2 sens et il obéit à la loi d'action de masse. On observe cependant une petite anomalie en ce qui concerne l'influence des ions H^+ dont l'exposant dans l'expression de K est 1,7 environ au lieu de 2. Ce fait doit être très probablement attribué à des hydrolyses ou à la formation de complexes qui changent l'activité des ions hydrogènes et des ions ferriques.

Seule la réaction entre la quinone et les ions ferreux est sensible à la lumière. La vitesse est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée par la quinone et elle ne dépend d'aucun autre facteur.

Sous l'action de la lumière, l'équilibre est déplacé vers l'hydro-quinone et, lorsque l'éclairage cesse, il revient sensiblement à l'état primitif, au moins si on évite une réaction secondaire de la quinone qui tend à se produire à la lumière.

